



10/540976

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION****COPIE OFFICIELLE**

REÇU 18 FEV. 2004

OMPI PCT

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 30 JAN. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



# BREVET D'INVENTION

26bis, rue de Saint-Pétersbourg

75800 Paris Cédex 08

Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: <b>27 DEC. 2002</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: <b>0216749</b> DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: <b>75</b> DATE DE DÉPÔT: <b>27 DEC. 2002</b>	Alain CATHERINE CABINET HARLE ET PHELIP 7 rue de Madrid 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: P390 FR	

<b>1 NATURE DE LA DEMANDE</b>			
Demande de brevet			
<b>2 TITRE DE L'INVENTION</b>			
ACCELERATEUR DE PRISE LIQUIDE POUR COMPOSITION COMPRENANT DU CIMENT PORTLAND.			
<b>3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE</b>		Pays ou organisation	Date N°
<b>4-1 DEMANDEUR</b>			
Nom	LAFARGE ALUMINATES		
Rue	28, rue Emile Meunier		
Code postal et ville	75016 PARIS		
Pays	France		
Nationalité	France		
Forme juridique	Société anonyme		
<b>5A MANDATAIRE</b>			
Nom	CATHERINE		
Prénom	Alain		
Qualité	CPI: bm [92-1045 i]		
Cabinet ou Société	CABINET HARLE ET PHELIP		
Rue	7 rue de Madrid		
Code postal et ville	75008 PARIS		
N° de téléphone	33 1 53 04 64 64		
N° de télécopie	33 1 53 04 64 00		
Courrier électronique	cabinet@harle.fr		
<b>6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS</b>		Fichier électronique	Pages
Description		desc.pdf	15
Revendications		V	3
Dessins			3
Abrégé		V	1
Listage des sequences, PDF			
Rapport de recherche			
			Détails
			16
			6 fig., 1 ex.

<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>				
Etablissement immédiat				
<b>9 REDEVANCES JOINTES</b>	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt	EURO	35.00	1.00	35.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	15.00	6.00	90.00
Total à acquitter	EURO			445.00
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b>				
Signé par		Alain CATHERINE		



La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

L'invention se rapporte à un accélérateur de prise liquide à base d'aluminates de calcium, pour accélérer la prise de compositions comprenant du ciment Portland.

5 Un tel accélérateur de prise doit présenter une durée de vie allant de plusieurs semaines à plusieurs mois. On entend par durée de vie de l'accélérateur de prise la durée pendant laquelle il reste à l'état de slurry (définie par la suspension aqueuse de produits solides) plus ou moins fluide, pouvant revenir à l'état de slurry par une simple agitation mécanique, sans faire prise. Lorsqu'il est mélangé à la composition comprenant du ciment  
10 Portland, il possède toujours ses propriétés accélératrices.

L'invention se rapporte encore à un procédé de fabrication d'un accélérateur de prise liquide pour composition comprenant du ciment Portland.

15 L'invention se rapporte enfin à un procédé d'accélération de prise d'une composition comprenant du ciment Portland.

Il existe de nombreuses situations où l'on désire accélérer la prise d'une composition comprenant du ciment Portland à un moment précis tout en disposant d'un accélérateur de prise prêt à l'emploi. On peut citer notamment la construction et la réparation d'ouvrages d'infrastructures, tels  
20 que les chaussées de rues ou de routes, les trottoirs. On peut encore citer la maintenance et la construction des réseaux de câbles électriques, de canalisations de gaz ou d'eau. Les travaux de réparation d'ouvrages nécessitent souvent le creusement de cavités, gênantes pour les usagers de ces ouvrages. Aussi, il est indispensable de combler rapidement ces cavités,  
25 de façon que lesdits ouvrages puissent être remis en service le plus rapidement possible après la fin des travaux.

La demande de brevet EP 0081385 divulgue un ciment alumineux dont la prise est inhibée par un inhibiteur de prise, par exemple l'acide borique. La prise du ciment alumineux est déclenchée par l'introduction dans  
30 le ciment alumineux d'un réactivateur, par exemple la chaux, présent à une teneur comprise entre 0,1 et 10 % en poids par rapport au poids de ciment alumineux.

La demande de brevet EP 0081385 ne vise donc pas à fournir un accélérateur de prise liquide à base d'aluminates de calcium pour accélérer  
35 la prise de la composition comprenant du ciment Portland.

La présente invention a donc pour but de fournir un tel accélérateur de prise liquide, qui présente en outre les propriétés suivantes :

- ne pas faire prise pendant une période de plusieurs semaines à plusieurs mois afin de se garantir contre les délais de stockage et de livraison sur chantier,
- conserver un caractère fluide et ne pas ségréger, notamment lors du transport, afin de garantir sa mise en oeuvre sur chantier, par soutirage gravitaire ou par pompage par exemple,
- conserver sa capacité accélétratrice du ciment Portland dans des formulations, notamment des mortiers ou des bétons, en particulier livrés par camion toupie,
- apporter si nécessaire, une fonction complémentaire colorante déclinable en une large gamme de couleurs.

L'accélérateur de prise pour composition comprenant du ciment Portland selon l'invention se présente sous la forme d'une suspension aqueuse (couramment appelée "slurry") plus ou moins fluide et comprend :

- au moins un aluminat de calcium,
- de 0,5 à 4 %, de préférence de 0,6 à 2,3%, en poids par rapport au poids total du ou des aluminates de calcium, d'un inhibiteur de prise des ciments alumineux,
- au moins un agent anti-sédimentation.

L'accélérateur de prise pour composition comprenant du ciment Portland selon l'invention peut également comprendre un agent dispersant.

Généralement, l'extrait sec de la suspension aqueuse est aux alentours de 60%.

De préférence, l'inhibiteur de prise comprend l'acide borique et/ou au moins un sel de l'acide borique, et l'acide citrique et/ou au moins un sel de l'acide citrique, l'acide borique et/ou le ou les sels de l'acide borique représentant de préférence de 0,4 à 3%, mieux de 0,5 à 2%, en poids du poids total du ou des aluminates de calcium, et l'acide citrique et/ou le ou les sel de l'acide citrique représentant de préférence de 0,1 à 1 %, mieux de 0,1 à 0,5%, en poids du poids total du ou des aluminates de calcium.

Le ou les sels de l'acide borique peuvent être choisis parmi le borate de zinc, le borate de sodium et leurs mélanges.

Le sel de l'acide citrique peut être le citrate de sodium.

Selon un mode de réalisation préféré, l'inhibiteur de prise est constitué de l'acide borique et de l'acide citrique.

L'acide borique et l'acide citrique participent à l'inhibition de la prise de l'accélérateur de prise par deux mécanismes complémentaires.

5 L'acide borique permet, via la formation de borate de calcium, de limiter fortement la solubilisation du ou des aluminates de calcium dans l'eau.

L'acide citrique retarde la précipitation massive des hydrates correspondant à la prise. L'acide citrique a également comme effet secondaire un effet fluidifiant.

10 La combinaison de ces deux mécanismes permet d'obtenir des accélérateurs de prise liquides d'aluminates de calcium restant à l'état de slurry pendant plusieurs mois, tout en conservant leurs propriétés accélératrices.

15 Lorsque l'accélérateur de prise selon l'invention est mélangé à une composition comprenant du ciment Portland, le pH du milieu augmente, rendant inopérant l'inhibiteur de prise des ciments alumineux. La réaction d'hydratation du ou des aluminates de calcium est ainsi débloquée, sans aucun ajout additionnel d'activateur, et l'accélérateur de prise selon l'invention peut alors entraîner la prise de la composition comprenant le  
20 ciment Portland.

Le ou les agents dispersants présents dans l'accélérateur de prise selon l'invention représentent en général de 0,3 à 1,7 %, de préférence 0,5% à 0,9 % en poids du poids total du ou des aluminates de calcium.

25 Comme agent dispersant utilisable selon l'invention, on peut citer le Sokalan CP10, commercialisé par la société BASF.

Le ou les agents dispersants utilisables selon l'invention peuvent être choisis également parmi les superplastifiants.

30 Les superplastifiants sont des constituants classiques des bétons qui ont pour objet d'améliorer la rhéologie du béton. Parmi ces superplastifiants, on recommandera particulièrement les phosphonates polyoxyéthylénés POE, les polycarboxylates polyox PCP, et leurs mélanges. Ces superplastifiants sont des produits disponibles dans le commerce ; à titre d'exemple, on peut citer le produit PREMIA 150 ® commercialisé par la société CHRYSO.

Le ou les agents anti-sédimentation présents dans l'accélérateur de prise selon l'invention représentent en général de 0,2 à 0,9 % en poids du poids total du ou des aluminates de calcium.

De préférence, le ou les agents antisédimentation sont choisis parmi  
5 des produits organiques tels que la gomme Xanthane, la gomme Welan, ou des produits minéraux tels que les argiles (la Bentonite par exemple) et leurs mélanges.

L'accélérateur de prise selon l'invention peut également comprendre un agent anti-bactérien, représentant alors de préférence de 0,2 à 0,9 % en  
10 poids du poids total du ou des aluminates de calcium.

Comme agent anti-bactérien utilisable dans l'accélérateur de prise selon l'invention, on peut citer le produit ECOCIDE K35R, commercialisé par la société PROGIVEN.

L'accélérateur de prise selon l'invention peut encore comprendre au  
15 moins un colorant.

Le ou les colorants utilisables dans l'accélérateur de prise selon l'invention peuvent être tout type de colorant généralement utilisé dans les compositions cimentaires. On peut citer par exemple le Pigmosol bleu 6900, ou le Pigmosol rouge 3855, qui sont des colorants organiques  
20 commercialisés par la société BASF.

On peut également utiliser des colorants minéraux qui sont plus durables et plus efficaces en terme de coloration que les colorants organiques. Ainsi, certains oxydes minéraux sont de très bon colorants.

L'accélérateur de prise selon l'invention permet d'accélérer la prise de  
25 compositions comprenant du ciment Portland. Parmi ces compositions, on peut citer le ciment Portland lui-même, les ciments de laitiers, les ciments pouzzolaniques et les chaux hydrauliques ainsi que les mortiers et bétons comprenant du ciment Portland, du ciment de laitier, du ciment pouzzolanique ou de la chaux hydraulique.

30 L'invention concerne encore un procédé de fabrication d'un accélérateur de prise pour composition comprenant du ciment Portland tel que défini précédemment.

Selon l'invention, ce procédé comprend les étapes suivantes :

- introduction de l'eau dans une cuve de mélange,

- mise sous agitation par turbine à une vitesse supérieure à 600 tours/min, de préférence de l'ordre de 800 tours/min,
- ajout de l'inhibiteur de prise des ciments alumineux,
- ajout du ou des agents dispersants,
- 5 - ajout progressif du ou des aluminates de calcium, l'agitation par turbine étant portée à une vitesse supérieure à 1 000 tours/min, de préférence de l'ordre de 1 400 tours/min,
- ajout du ou des agents anti-sédimentation,
- agitation par turbine pendant au moins 15 minutes, de préférence
- 10 - pendant 30 à 40 minutes.

L'agitation est de préférence réalisée par une turbine défloculeuse apte à provoquer un fort cisaillement. Une telle turbine permet d'assurer une bonne dispersion mécanique des particules de ciment. Ceci est nécessaire pour assurer d'une part leur bonne défloculation chimique par le dispersant,

15 et d'autre part, leur bonne stabilisation par l'agent anti-sédimentation.

Lorsque l'accélérateur de prise selon l'invention contient un ou plusieurs colorants, le ou lesdits colorants sont introduits de préférence après l'agent anti-sédimentation.

L'invention concerne enfin un procédé d'accélération de prise d'une

20 composition comprenant du ciment Portland, consistant à ajouter à ladite composition comprenant du ciment Portland un accélérateur de prise tel que défini précédemment, ledit accélérateur de prise représentant de 10 à 40% en poids d'aluminate de calcium par rapport au ciment Portland, ce qui représente une quantité de suspension aqueuse accélératrice de prise aux

25 alentours de 17 à 67 % en poids par rapport au ciment Portland.

Comme précédemment, on entend par composition comprenant du ciment Portland, le ciment Portland lui-même, les ciments de laitier, les ciments pouzzolaniques et les chaux hydrauliques ainsi que les mortiers et bétons comprenant du ciment Portland, du ciment de laitier, du ciment

30 pouzzolanique ou de la chaux hydraulique.

Ainsi, la teneur de l'accélérateur de prise par rapport au ciment Portland peut varier afin d'obtenir la résistance mécanique souhaitée de la composition dans le délai souhaité. Cette teneur va dépendre de la nature du ciment Portland utilisé et de sa composition minéralogique, en particulier de

35 sa teneur en C3A, où C représente, dans la notation cimentaire, l'oxyde de



calcium  $\text{CaO}$  et A représente, dans la notation cimentaire, l'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Ce procédé d'accélération de prise est particulièrement avantageux pour le comblement d'une cavité au moyen d'un mortier à base de ciment Portland, ledit mortier étant disponible à l'orifice de décharge d'un véhicule de transport l'amenant au voisinage de ladite cavité. Dans ce cas, on procède de préférence de la façon suivante :

- on forme un premier flux, constitué dudit mortier et se déplaçant en direction de la cavité,
- 10 - on forme un deuxième flux, constitué dudit accélérateur de prise et se déplaçant en direction du premier flux,
- on fusionne en les mélangeant lesdits premier et deuxième flux en un troisième flux,
- on introduit ledit troisième flux par gravité dans ladite cavité.

15 Ainsi, l'addition et le mélange en continu de l'accélérateur de prise et du mortier peuvent être réalisés à l'extérieur de la toupie du véhicule de transport, après déchargement du mortier prêt à l'emploi et juste avant que le mortier à prise accéléré soit mis en place dans la cavité.

On élimine ainsi le risque de durcissement du mortier à l'intérieur de la toupie, qui survient lorsque le mortier n'est pas immédiatement utilisé. On évite également l'encrassement de la toupie due à la couche de mortier qui adhère aux pâles intérieures de la toupie et qui durcit avant que le camion-toupie ne retourne à la centrale et ne soit nettoyé.

25 L'invention est illustrée par les exemples suivants, qui se réfèrent aux figures 1 à 6.

La figure 1 représente la résistance à la pénétration en fonction du temps, de différents mortiers dont la prise est accélérée par des accélérateurs de prise selon l'invention.

30 La figure 2 représente la résistance à la pénétration en fonction du temps, de différents mortiers dont la prise est accélérée par un accélérateur de prise selon l'invention, pour différentes teneurs en accélérateur de prise.

La figure 3 représente la résistance à la pénétration en fonction du temps, de différents mortiers dont la prise est accélérée par un accélérateur de prise selon l'invention, pour différentes teneurs en accélérateur de prise.

35 La figure 4 représente la résistance en compression à 1 jour, 7 jours et

28 jours, d'un mortier dont la prise est accélérée par un accélérateur de prise selon l'invention, en fonction de la teneur en accélérateur de prise.

La figure 5 représente l'effet de l'acide borique sur l'hydratation des aluminates de calcium.

5 La figure 6 représente l'effet de l'acide borique et de l'acide citrique sur l'hydratation des aluminates de calcium.

### Exemple 1

10 On prépare des accélérateurs de prise selon l'invention, et l'on observe l'évolution de leur fluidité.

Chaque accélérateur de prise est préparé selon le procédé suivant.

L'eau est introduite dans la cuve de mélange et la turbine défloculeuse est mise en route à une vitesse de 800 tr/min.

15 L'acide borique est alors introduit dans la cuve. La mise en solution des ions borates et la fixation du pH de la solution avant l'introduction des aluminates de calcium garantie le blocage de l'hydratation de ceux-ci.

La solution est agitée pendant 5 minutes, afin d'assurer la complète dissolution de l'acide borique.

20 L'acide citrique est alors introduit.

De nouveau la solution est agitée pendant 5 minutes.

On ajoute alors le Sokalan CP10 (dispersant), qui permet la défloculation du milieu.

La solution est agitée pendant 5 minutes.

25 On ajoute progressivement les aluminates de calcium, tout en accroissant la vitesse de malaxage de la turbine jusqu'à atteindre 1400 tr/min. On réalise ainsi, via la haute vitesse de rotation et la turbine défloculeuse, une bonne dispersion mécanique des aluminates de calcium.

On ajoute alors l'Ecocide K35R (agent anti-bactérien).

30 On agite pendant 5 minutes.

On ajoute alors la gomme Xanthane (agent anti-sédimentation).

Puis la solution est malaxée pendant 30 à 40 minutes, pour assurer la bonne dispersion des aluminates de calcium dans le milieu et permettre à la gomme Xanthane de développer son effet anti-sédimentaire.

35 Enfin, le cas échéant, on ajoute le colorant.

Le tableau 1 présente les compositions des accélérateurs de prise, ainsi que l'évolution de leur fluidité.

Les teneurs de chaque constituant sont données en % en poids par rapport au poids total du (ou des) aluminat(e)s de calcium.

5 Les mesures de fluidité sont réalisées à 3 températures différentes : 5°C, 20°C et 40°C.

Tableau 1

N°	retard / Dispersant / viscosant		E.S	Evolution du coulis :		
	Composition	%		Le coulis reste fluide et homogène pendant :	***	Le coulis fait prise ou se compacte et devient impossible à remélanger au bout de :
1	AB-AC/CP10/XG-K35R	0,6-0,1/0,5/0,27-0,25	61,74	5°C 20°C 40°C 7 semaines 2 semaines 5 jours		8,5 semaines 2 semaines 1 semaine
2	AB-AC/CP10/XG-K35R	1,2-0,2/0,5/0,27-0,25	61,73	5°C 20°C 40°C 9 semaines 5 semaines 2 semaines		> 24 semaines 13 semaines 2,5 semaines
3	AB-AC/CP10/XG-K35R	1,8-0,3/0,5/0,27-0,25	61,89	5°C 20°C 40°C 10 semaines 14 semaines 6,5 semaines		> 22 semaines > 22 semaines > 9,5 semaines
4	AB-AC/CP10/XG-K35R	1,2-0,1/0,5/0,27-0,25	61,74	5°C 20°C 40°C 9 semaines 5 semaines 1,5 semaines		> 24 semaines 12 semaines 6,5 semaines
5	AB-AC/CP10/XG-K35R	1,8-0,1/0,5/0,27-0,25	61,74	5°C 20°C 40°C 6 semaines 5 semaines 1,5 semaines		> 24 semaines 11 semaines 6,5 semaines
6	AB-AC/CP10/XG-K35R- Bent G	0,6-0,1/0,5/0,27-0,25-1	61,35	5°C 20°C 40°C 8 semaines 3 semaines 3 semaines		19 semaines 10 semaines 3 semaines
7	AB-AC/CP10/XG-K35R-Eth	1,2-0,2/0,5/0,27-0,25-8,7	58,8	5°C 20°C 40°C 19 semaines 15 semaines 6 semaines		> 24 semaines > 24 semaines 13 semaines
8	AB-AC/CP10/XG-K35R	1,2-0,2/0,5/0,27-0,25	61,54	5°C 20°C 40°C 1,5 semaines 1,5 semaines 1 semaine		6 semaines 4,5 semaines 2 semaines
9	AB-AC/CP10/XG-K35R	1,2-0,2/0,5/0,27-0,25		5°C 20°C 40°C 2 semaines 6 semaines 2 semaines		9 semaines 9 semaines 4,5 semaines
10	AB-AC/CP10/XG-K35R	1,2-0,2/0,5/0,27-0,25		5°C 20°C 40°C 4 semaines 5 semaines 1 semaine		7 semaines 7 semaines 3 semaines
11	AB-AC/CP10/XG-K35R	1,8-0,3/0,5/0,27-0,25		5°C 20°C 40°C > 2,5 semaines > 2,5 semaines > 2 semaines		> 2,5 semaines > 2,5 semaines > 2,5 semaines
12	AB-AC/CP10/XG-K35R	1,8-0,3/0,5/0,27-0,25		5°C 20°C 40°C > 6 semaines > 14 semaines > 6 semaines		> 6 semaines > 14 semaines > 6 semaines
13	AB-AC/CP10/XG-K35R	1,8-0,3/0,5/0,27-0,25				

5 \*\*\* : Le coulis se gélifie ou sédimente sans faire prise, il peut retrouver son aspect de fabrication après agitation plus ou moins importante.

E.S : Extrait sec du coulis ; il est ici de 62%

Produits utilisés :

AB : acide borique

10 AC : acide citrique

XG : KELZAN XG : gomme Xanthane commercialisée par la société KELCO

Bent-G : argile bentonique

CP10 : SOKALAN CP 10 : dispersant commercialisé par la société BASF

K35R : Ecocide K35R

5 Eth : Ethanol 95%

Les accélérateurs de prise 1 à 7 sont réalisés sans colorant.

Les accélérateurs de prise 8 à 13 sont réalisés avec colorant : les accélérateurs de prise 8 à 11 contiennent 12% de pigment en poids par rapport à l'aluminate de calcium, et les accélérateurs de prise 12 et 13  
10 contiennent 1,5% en poids de pigment par rapport à l'aluminate de calcium.

- N°8 : colorant de la société Chryso, de nom commercial "vert Irlande" et de nature chimique : oxyde de Chrome
- N°9 : colorant de la société Chryso, de nom commercial "slurry vert Irlande" et de nature chimique : oxyde de Chrome
- 15 - N°10 : colorant de la société Chryso, de nom commercial "rouge Pompei" et de nature chimique : oxyde de Fer
- N°11 : colorant de la société Chryso, de nom commercial "slurry rouge Pompei" et de nature chimique : oxyde de Fer
- N°12 : Phthalocyanine de Cuivre
- 20 - N°13 : Naphtol AS.

## Exemple 2

25 On réalise des tests de résistance à la pénétration de 3 mortiers de remblai à base de ciment Portland, accélérés à l'aide des accélérateurs de prise n°3, 11 et 12 de l'exemple 1 et agés de 63 jours.

Les mortiers testés sont des mortiers ré-excavables du type de ceux utilisés pour le comblement de petites tranchées.

30 Ces mortiers présentent un rapport Eau/ciment d'environ 2, et une teneur en air d'environ 15%.

La composition des mortiers est donnée dans le tableau 2.

Tableau 2

Sable 1-4 mm	990 kg/m <sup>3</sup>
Sable 0,315-1 mm	380 kg/m <sup>3</sup>
Sable 0-0,315 mm	170 kg/m <sup>3</sup>
Ciment Portland (Le Havre CEMI 52.5 CP2)	100 kg/m <sup>3</sup>
Aluminates de calcium	25 kg/m <sup>3</sup>
Eau	200 kg/m <sup>3</sup>
Agent entraîneur d'air	1 kg/m <sup>3</sup>

5 Dans tous les exemples, les sables utilisés sont des sables siliceux de type "Palvadeau"

10 Les mesures de résistance à la pénétration sont réalisées avec des éprouvettes de taille 7 x 23,5 x 17 cm (utilisées pour le "test au pied", qui consiste à marcher sur le mortier pour déterminer le temps approximatif au bout duquel on peut marcher sans laisser d'empreinte supérieure à 2mm) et 13 x 34 x 14 (utilisées pour les mesures d'enfoncement au pénétromètre selon la norme ASTM C403)

15 Le pénétromètre permet de mesurer la résistance à la pénétration d'un mobile circulaire sous une charge contrôlée. Le suivi du niveau de charge à appliquer pour enfoncer le mobile à une profondeur donnée permet de suivre ainsi la structuration du matériau.

20 Dans le cadre du creusement de petites tranchées au moyen de machines d'excavation en continu, telles que celles commercialisées en France par la société MARAIS et décrites dans le brevet FR 2 751 676, les essais sur chantier ont montré que la portance du matériau mis en place dans la tranchée était atteinte lorsque la résistance à la pénétration mesurée à l'aide du pénétromètre atteint 170 KPa.

25 La Figure 1 montre l'évolution de la résistance à la pénétration des 3 mortiers préparés au cours du temps. L'axe des abscisses 1 représente le temps en minutes. L'axe des ordonnées 2 représente la résistance à la pénétration (en kPa).

La courbe 3 représente la résistance du mortier accéléré par l'accélérateur de prise n°11.

La courbe 4 représente la résistance du mortier accéléré par l'accélérateur de prise n°3.

5 La courbe 5 représente la résistance du mortier accéléré par l'accélérateur de prise N°12.

Le point 6 sur la figure 1 représente le mortier sans accélérateur de prise.

10 On a également tracé sur la Figure 1 la limite de 170 kPa à atteindre pour obtenir une portance de 65 kg (courbe 7).

### Exemple 3

15 Des mesures de résistance à la pénétration sont réalisées sur différents mortiers de remblai, afin d'étudier l'influence de la teneur en accélérateur de prise, ainsi que l'influence de la teneur en phase C3A dans le ciment Portland.

La composition des mortiers testés est présentée dans le tableau 3.

20

Tableau 3

Sable 1-4 mm	990 kg/m <sup>3</sup>
Sable 0,315-1 mm	380 kg/m <sup>3</sup>
Sable 0-0,315 mm	170 kg/m <sup>3</sup>
Ciment Portland	100 kg/m <sup>3</sup>
Eau	200 kg/m <sup>3</sup>
Agent entraîneur d'air	1 kg/m <sup>3</sup>

Deux ciments Portland sont utilisés :

- 25
- le CPA CEMI 52.5 CP2 de l'usine de Frangey (12% de C3A)
  - le CPA CEMI 52.5 CP2 de l'usine de Le Teil (4% de C3A)

Les mortiers sont accélérés par l'accélérateur de prise n°9 de l'Exemple 1.

La Figure 2 représente la résistance à la pénétration en fonction du temps de 4 mortiers contenant du ciment Portland de l'usine de Frangey.

L'axe des abscisses 9 représente le temps en minutes. L'axe des ordonnées 10 représente la résistance à la pénétration (en kPa).

Chaque mortier a été accéléré avec une teneur différente d'aluminate de calcium : 10%, 20%, 30%, 40%, en poids par rapport au poids total de ciment

5 Portland :

- courbe 11 : 10% d'aluminate de calcium ; teneur en air dans le mortier : 15,2% ;
- courbe 12 : 20% d'aluminate de calcium ; teneur en air dans le mortier : 17,3% ;
- courbe 13 : 40% d'aluminate de calcium ; teneur en air dans le mortier : 14,9% ;
- courbe 14 : 30% d'aluminate de calcium ; teneur en air dans le mortier : 16% ;
- point 15 : ciment Portland seul, teneur en air : 15,4%.

La Figure 3 représente la résistance à la pénétration en fonction du temps de 4 mortiers contenant du ciment Portland de l'usine de Le Teil.

L'axe des abscisses 16 représente le temps en minutes. L'axe des ordonnées 17 représente la résistance à la pénétration (en kPa).

Chaque mortier a été accéléré avec une teneur différente d'aluminate de calcium : 10%, 20%, 30%, 40%, en poids par rapport au poids total de ciment Portland :

- courbe 18 : 10% d'aluminate de calcium ; teneur en air dans le mortier : 16% ;
- courbe 19 : 20% d'aluminate de calcium ; teneur en air dans le mortier : 16,7% ;
- courbe 20 : 30% d'aluminate de calcium ; teneur en air dans le mortier : 14% ;
- courbe 21 : 40% d'aluminate de calcium ; teneur en air dans le mortier : 14% ;
- courbe 22 : ciment Portland seul, teneur en air : 14,8%.



Les Figures 2 et 3 montrent qu'il est possible de recommander une teneur en accélérateur de prise en fonction, d'une part du ciment Portland utilisé, d'autre part du délai recherché d'un point de vue portance du matériau.

5

#### Exemple 4

Des mesures de résistance en compression d'un mortier de remblai sont réalisées, en fonction de la teneur en accélérateur de prise.

La composition du mortier testé est celle donnée dans le tableau 3 de l'exemple 3 avec le CPA CEMI 52.5 CP2 de l'usine du Havre (8% de C3A)

La prise du mortier est accélérée par l'accélérateur de prise n° 2 de l'exemple 1.

Les résistances en compression sont mesurées sur des éprouvettes 4 x 4 x 16 cm.

Sur la Figure 4, l'axe des abscisses 23 représente la teneur en aluminates de calcium dans le mortier, en % en poids par rapport au poids de ciment Portland. L'axe des ordonnées 24 représente la résistance en compression du mortier (en MPa).

La Figure 4 montre la résistance mécanique en compression à 1 jour (courbe 25), 7 jours (courbe 26) et 28 jours (courbe 27), du mortier en fonction de la teneur en aluminates de calcium par rapport au poids de ciment Portland.

L'axe 28 représente le pourcentage d'air entraîné.

La figure 4 montre que les résistances mécaniques en compression à 28 jours sont faibles, ce qui permet de garantir la ré-excavabilité du matériau à plus long terme.

#### Exemple 5

Le présent exemple vise à mettre en évidence l'importance des retardateurs acide borique et acide citrique.

On mesure la conductivité électrique de différents ciments d'aluminates, en présence d'acide borique à différents dosages (Figure 5) ou

35

d'acide borique et d'acide citrique à différents dosages (Figure 6). Les ciments alumineux présentent un rapport Eau/Ciment égal à 5. Les mesures de conductivité électrique sont faites à 40°C.

Sur la Figure 5, l'axe des abscisses 29 représente le temps en minutes. L'axe des ordonnées 30 représente la conductivité électrique (en mS).

La courbe 31 représente la conductivité du ciment alumineux seul.

La courbe 32 représente la conductivité du ciment alumineux en présence de 0,6% en poids d'acide borique.

La courbe 33 représente la conductivité du ciment alumineux en présence de 1,8% en poids d'acide borique.

Sur la Figure 6, l'axe des abscisses 34 représente le temps en minutes. L'axe des ordonnées 35 représente la conductivité électrique (en mS).

La courbe 36 représente la conductivité du ciment alumineux seul.

La courbe 37 représente la conductivité du ciment alumineux en présence de 0,6% en poids d'acide borique et 0,1% en poids d'acide citrique.

La courbe 38 représente la conductivité du ciment alumineux en présence de 1,2% en poids d'acide borique et 0,2% en poids d'acide citrique.

La courbe 39 représente la conductivité du ciment alumineux en présence de 1,8% en poids d'acide borique et 0,3% en poids d'acide citrique.

Les résultats montrent que :

- la présence d'acide borique dans le milieu limite de plus en plus fortement la dissolution du ciment lorsque la concentration augmente : le niveau de conductivité atteint est de plus en plus faible en valeur (Figure 5) ;
- l'ajout d'acide citrique retarde la précipitation massive des hydrates correspondant à la prise : la chute de conductivité est repoussée à des échéances plus lointaines lors de l'ajout de ce constituant, puis lorsque sa teneur augmente.

## REVENDEICATIONS

1. Accélérateur de prise pour composition comprenant du ciment  
5 Portland, caractérisé en ce qu'il est sous la forme d'une suspension aqueuse  
et en ce qu'il comprend :

- au moins un aluminat de calcium,
- de 0,5 à 4%, de préférence de 0,6 à 2,3%, en poids par rapport au poids  
total du ou des aluminates de calcium, d'un inhibiteur de prise des ciments  
10 alumineux,
- au moins un agent anti-sédimentation.

2. Accélérateur de prise selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il  
comprend un agent dispersant.

3. Accélérateur de prise selon la revendication 1 caractérisé en ce que  
15 l'inhibiteur de prise comprend l'acide borique et/ou au moins un sel de l'acide  
borique, et l'acide citrique et/ou au moins un sel de l'acide citrique, l'acide  
borique et/ou le ou les sels de l'acide borique représentant de préférence de  
0,4 à 3%, mieux de 0,5 à 2%, en poids du poids total du ou des aluminates  
de calcium, et l'acide citrique et/ou le ou les sels de l'acide citrique  
20 représentant de préférence de 0,1 à 1%, mieux de 0,1 à 0,5%, en poids du  
poids total du ou des aluminates de calcium.

4. Accélérateur de prise selon la revendication précédente caractérisé  
en ce que le ou les sels de l'acide borique sont choisis parmi le borate de  
zinc, le borate de sodium et leurs mélanges.

25 5. Accélérateur de prise selon la revendication précédente caractérisé  
en ce que l'inhibiteur de prise est constitué de l'acide borique et de l'acide  
citrique.

6. Accélérateur de prise selon l'une quelconque des revendications 2  
à 5 caractérisé en ce que le ou les agents dispersants représentent de 0,3 à  
30 1,7%, de préférence 0,5% à 0,9%, en poids du poids total du ou des  
aluminates de calcium.

7. Accélérateur de prise selon l'une quelconque des revendications  
précédentes caractérisé en ce que le ou les agents anti-sédimentation  
représentent de 0,2 à 0,9%, en poids du poids total du ou des aluminates de  
35 calcium.

## REVENDEICATIONS

1. Accélérateur de prise pour composition comprenant du ciment  
5 Portland, caractérisé en ce qu'il est sous la forme d'une suspension aqueuse  
et en ce qu'il comprend :

- au moins un aluminat de calcium,
- de 0,5 à 4%, de préférence de 0,6 à 2,3%, en poids par rapport au poids  
10 total du ou des aluminates de calcium, d'un inhibiteur de prise des ciments  
alumineux,
- au moins un agent anti-sédimentation.

2. Accélérateur de prise selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il  
comprend au moins un agent dispersant.

3. Accélérateur de prise selon la revendication 1 caractérisé en ce que  
15 l'inhibiteur de prise comprend l'acide borique et/ou au moins un sel de l'acide  
borique, et l'acide citrique et/ou au moins un sel de l'acide citrique, l'acide  
borique et/ou le ou les sels de l'acide borique représentant de préférence de  
0,4 à 3%, mieux de 0,5 à 2%, en poids du poids total du ou des aluminates  
de calcium, et l'acide citrique et/ou le ou les sels de l'acide citrique  
20 représentant de préférence de 0,1 à 1%, mieux de 0,1 à 0,5%, en poids du  
poids total du ou des aluminates de calcium.

4. Accélérateur de prise selon la revendication précédente caractérisé  
en ce que le ou les sels de l'acide borique sont choisis parmi le borate de  
zinc, le borate de sodium et leurs mélanges.

25 5. Accélérateur de prise selon la revendication 3 caractérisé en ce que  
l'inhibiteur de prise est constitué de l'acide borique et de l'acide citrique.

6. Accélérateur de prise selon la revendication 2 caractérisé en ce que  
le ou les agents dispersants représentent de 0,3 à 1,7%, de préférence 0,5%  
à 0,9%, en poids du poids total du ou des aluminates de calcium.

30 7. Accélérateur de prise selon l'une quelconque des revendications  
précédentes caractérisé en ce que le ou les agents anti-sédimentation  
représentent de 0,2 à 0,9%, en poids du poids total du ou des aluminates de  
calcium.

8. Accélérateur de prise selon l'une quelconque des revendications  
35 précédentes caractérisé en ce que le ou les agents anti-sédimentation sont

8. Accélérateur de prise selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le ou les agents anti-sédimentation sont choisis parmi la gomme Xanthane, la gomme Welan, la Bentonite et leurs mélanges.

5 9. Accélérateur de prise selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend un agent antibactérien, représentant de préférence de 0,2 à 0,9% en poids du poids total du ou des aluminates de calcium.

10 10. Accélérateur de prise selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend au moins un colorant.

15 11. Accélérateur de prise selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la composition comprenant du ciment Portland est choisie parmi le ciment Portland, les ciments de laitiers, les ciments pouzzolaniques et les chaux hydrauliques, ainsi que parmi les mortiers et bétons comprenant du ciment Portland, du ciment de laitier, du ciment pouzzolanique ou de la chaux hydraulique.

20 12. Procédé de fabrication d'un accélérateur de prise pour composition comprenant du ciment Portland tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- introduction de l'eau dans une cuve de mélange,
- mise sous agitation par turbine à une vitesse supérieure à 600 tr/min, de préférence de l'ordre de 800 tr/min,
- ajout de l'inhibiteur de prise des ciments alumineux,
- 25 - ajout du ou des agents dispersants,
- ajout progressif du ou des aluminates de calcium, l'agitation par turbine étant portée à une vitesse supérieure à 1000 tr/min, de préférence de l'ordre de 1400 tr/min,
- ajout du ou des agents anti-sédimentation,
- 30 - agitation par turbine pendant au moins 15 minutes, de préférence pendant 30 à 40 minutes.

13. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'agitation est réalisée par une turbine défloculeuse apte à provoquer un fort cisaillement.

choisis parmi la gomme Xanthane, la gomme Welan, la Bentonite et leurs mélanges.

5 9. Accélérateur de prise selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend un agent antibactérien, représentant de préférence de 0,2 à 0,9% en poids du poids total du ou des aluminates de calcium.

10 10. Accélérateur de prise selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend au moins un colorant.

11. Accélérateur de prise selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la composition comprenant du ciment Portland est choisie parmi le ciment Portland, les ciments de laitiers, les ciments pouzzolaniques et les chaux hydrauliques, ainsi que parmi les mortiers et bétons comprenant du ciment Portland, du ciment de laitier, du ciment pouzzolanique ou de la chaux hydraulique.

15 12. Procédé de fabrication d'un accélérateur de prise pour composition comprenant du ciment Portland tel que défini dans l'une quelconque des revendications 2 à 11, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- introduction de l'eau dans une cuve de mélange,
- 20 - mise sous agitation par turbine à une vitesse supérieure à 600 tr/min, de préférence de l'ordre de 800 tr/min,
- ajout de l'inhibiteur de prise des ciments alumineux,
- ajout du ou des agents dispersants,
- ajout progressif du ou des aluminates de calcium, l'agitation par turbine
- 25 étant portée à une vitesse supérieure à 1000 tr/min, de préférence de l'ordre de 1400 tr/min,
- ajout du ou des agents anti-sédimentation,
- agitation par turbine pendant au moins 15 minutes, de préférence pendant 30 à 40 minutes.

30 13. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'agitation est réalisée par une turbine défloculeuse apte à provoquer un fort cisaillement.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 et 13 caractérisé en ce que, lorsque l'accélérateur de prise contient un ou

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 et 13 caractérisé en ce que, lorsque l'accélérateur de prise contient un ou plusieurs colorants, le ou lesdits colorant sont introduits après l'agent anti-sédimentation.

5 15. Procédé d'accélération de prise d'une composition comprenant du ciment Portland, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à ladite composition comprenant du ciment Portland, un accélérateur de prise tel que défini par l'une quelconque des revendications 1 à 11, ledit accélérateur de prise représentant de 10 à 40% en poids d'aluminate de calcium par rapport  
10 au ciment Portland.

16. Procédé d'accélération de prise selon la revendication 14 caractérisé en ce que la composition comprenant du ciment Portland est choisie parmi le ciment Portland, les ciments de laitiers, les ciments pouzzolaniques et les chaux hydrauliques, ainsi que parmi les mortiers et  
15 bétons comprenant du ciment Portland, du ciment de laitier, du ciment pouzzolanique ou de la chaux hydraulique.

plusieurs colorants, le ou lesdits colorant sont introduits après l'agent anti-sédimentation.

5 15. Procédé d'accélération de prise d'une composition comprenant du ciment Portland, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à ladite composition comprenant du ciment Portland, un accélérateur de prise tel que défini par l'une quelconque des revendications 1 à 11, ledit accélérateur de prise représentant de 10 à 40% en poids d'aluminate de calcium par rapport au ciment Portland.

10 16. Procédé d'accélération de prise selon la revendication 15 caractérisé en ce que la composition comprenant du ciment Portland est choisie parmi le ciment Portland, les ciments de laitiers, les ciments pouzzolaniques et les chaux hydrauliques, ainsi que parmi les mortiers et bétons comprenant du ciment Portland, du ciment de laitier, du ciment pouzzolanique ou de la chaux hydraulique.

15



Figure 1

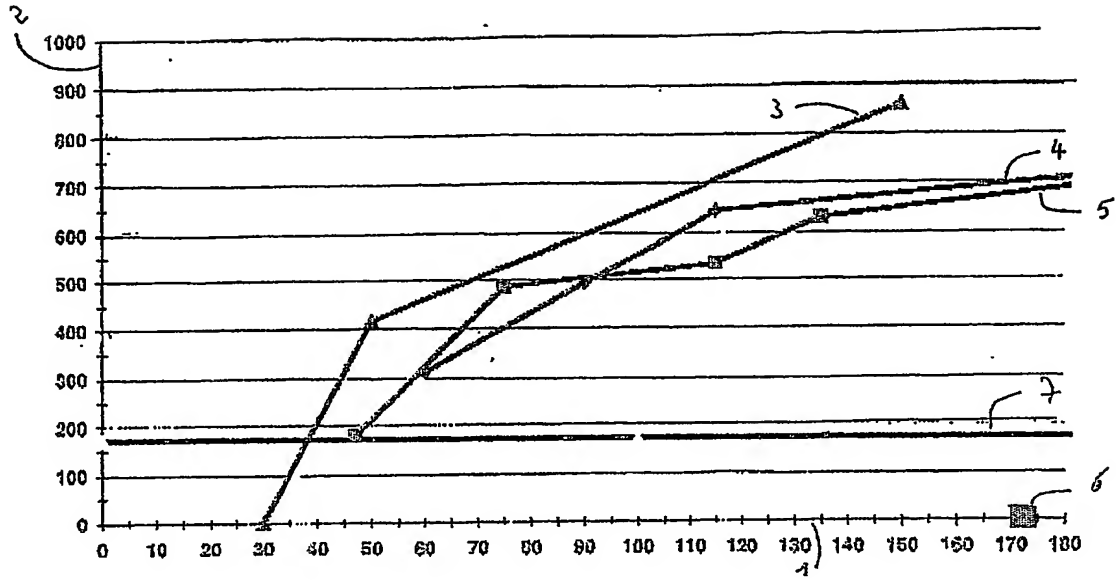
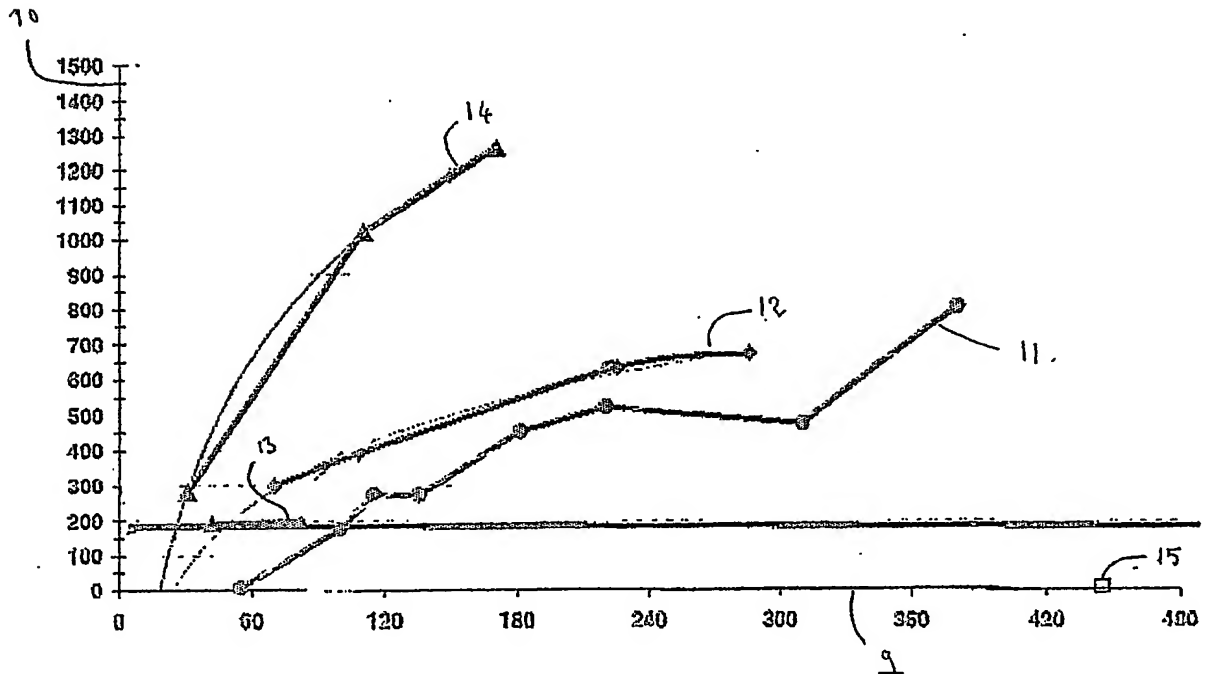


Figure 2



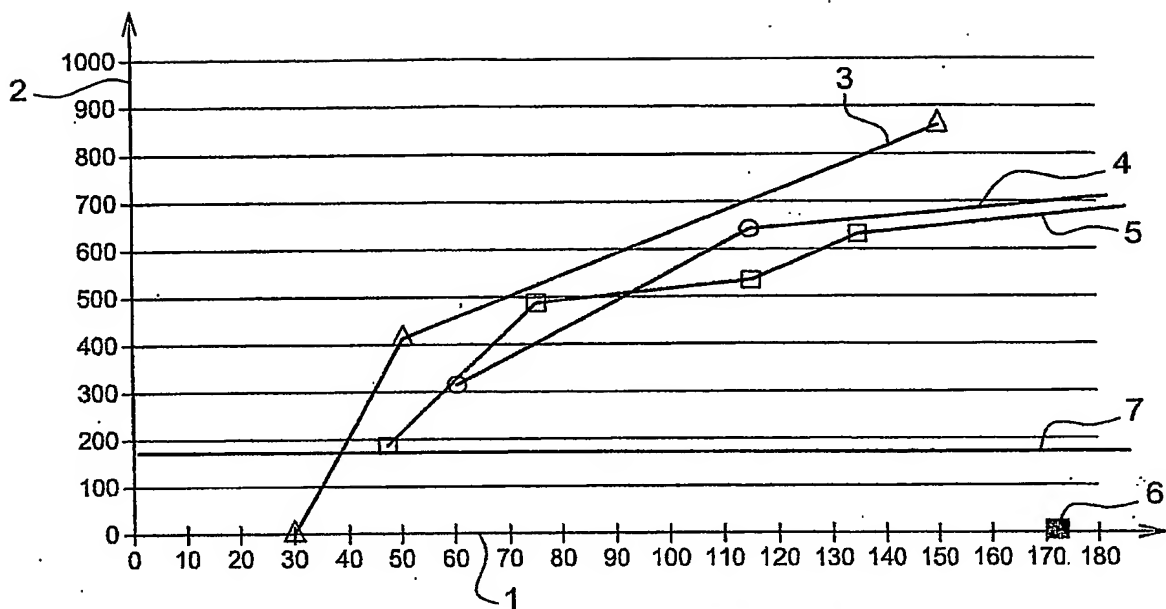


Fig. 1

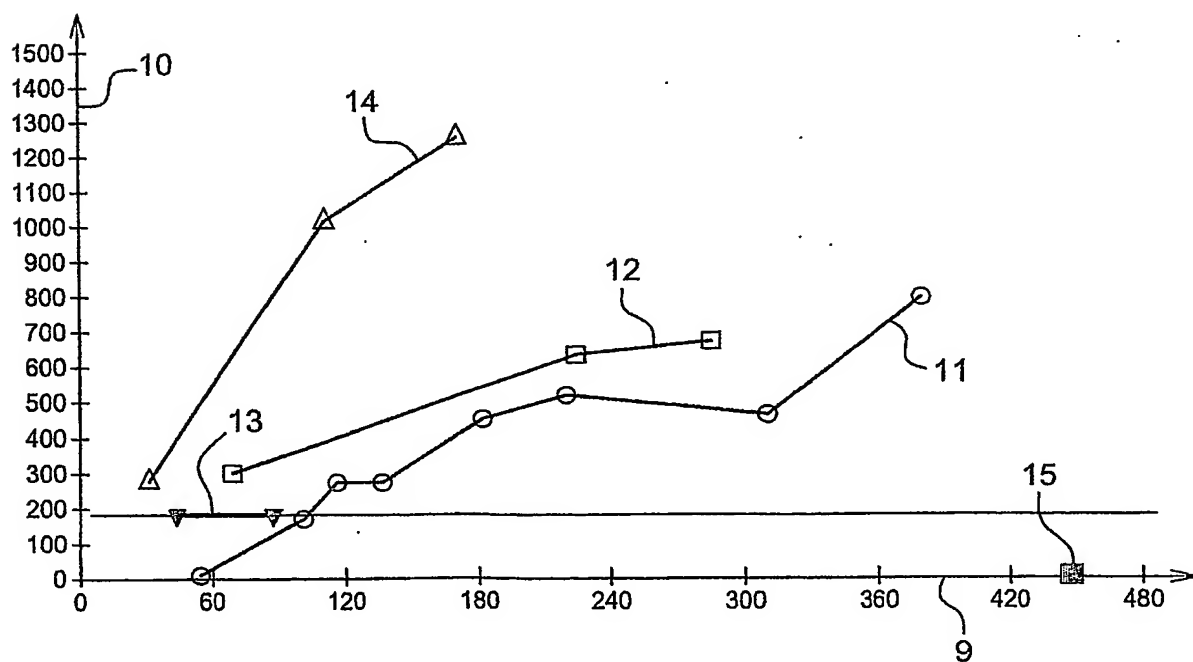


Fig. 2

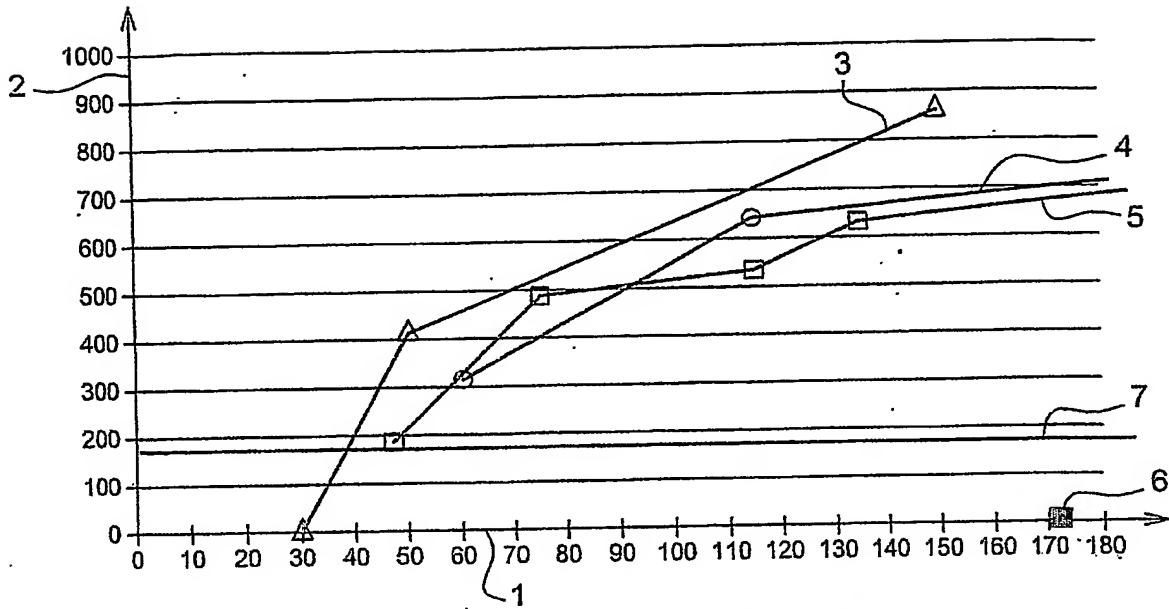


Fig. 1

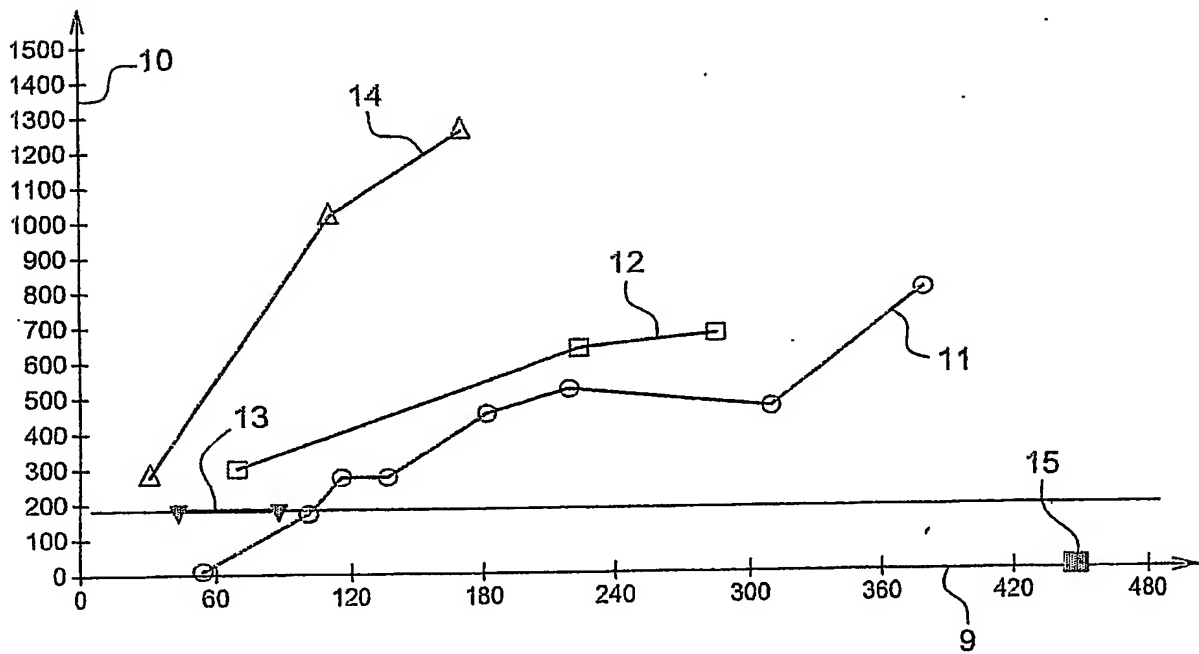


Fig. 2

Figure 3

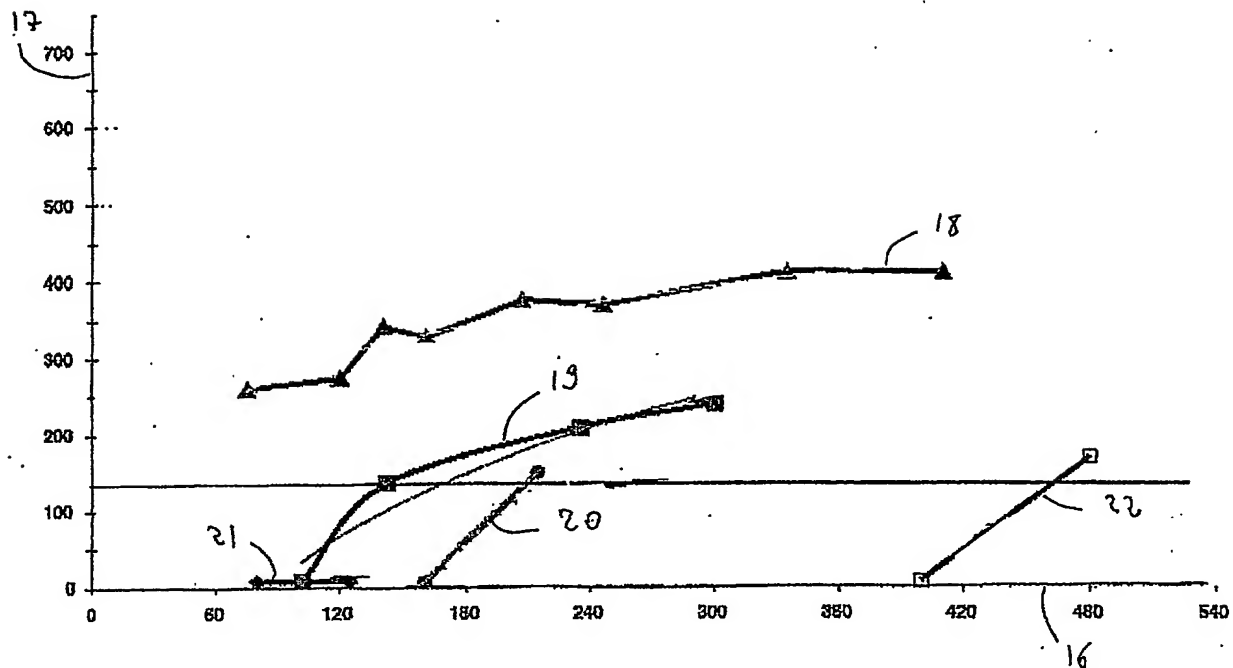
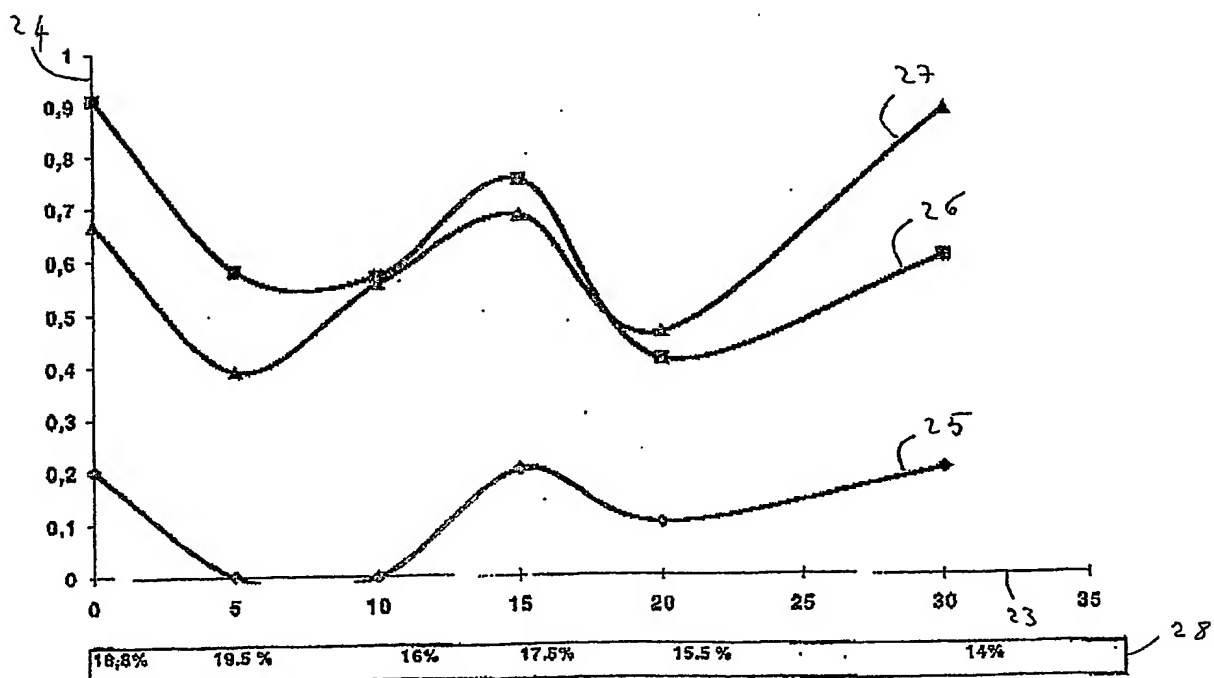
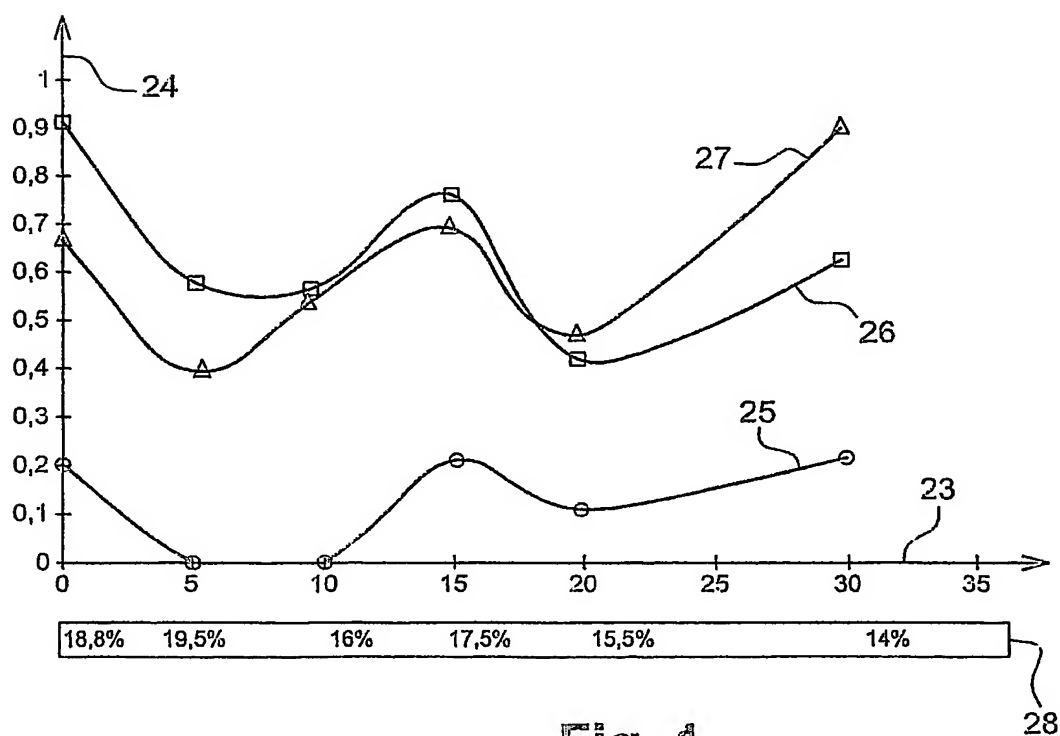
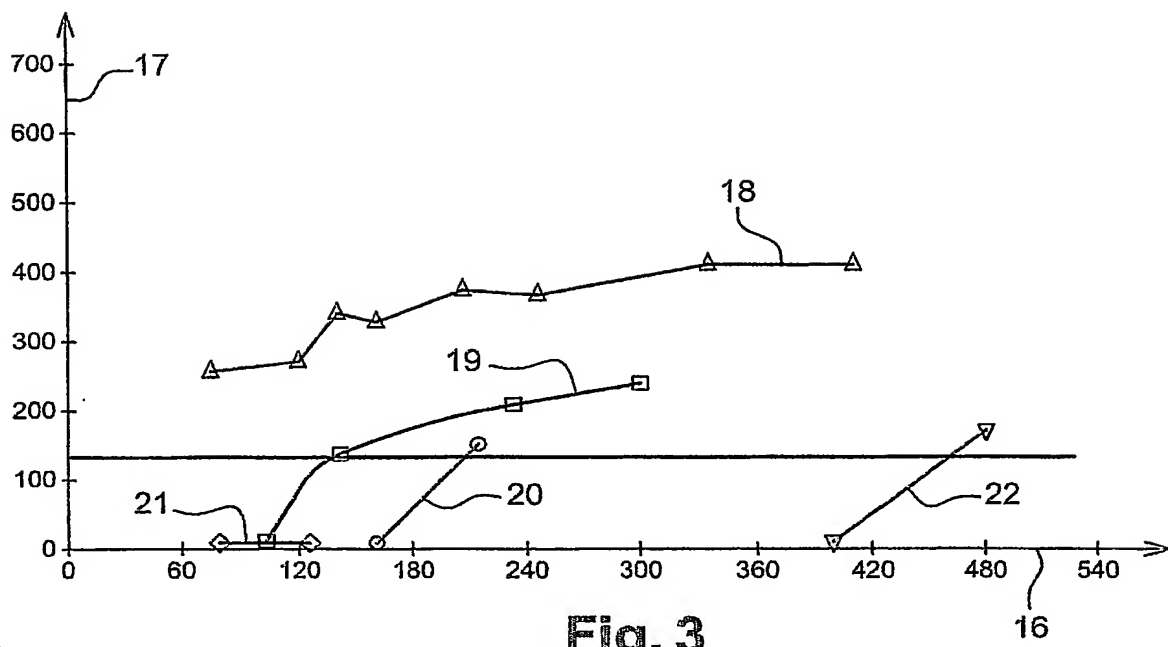


Figure 4





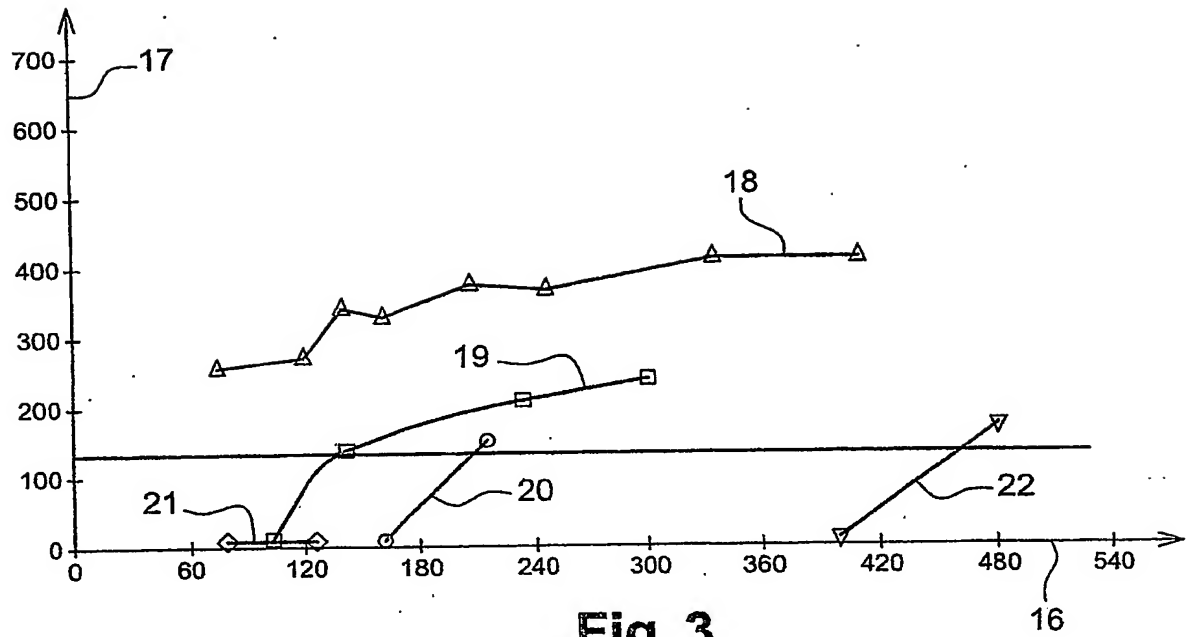


Fig. 3

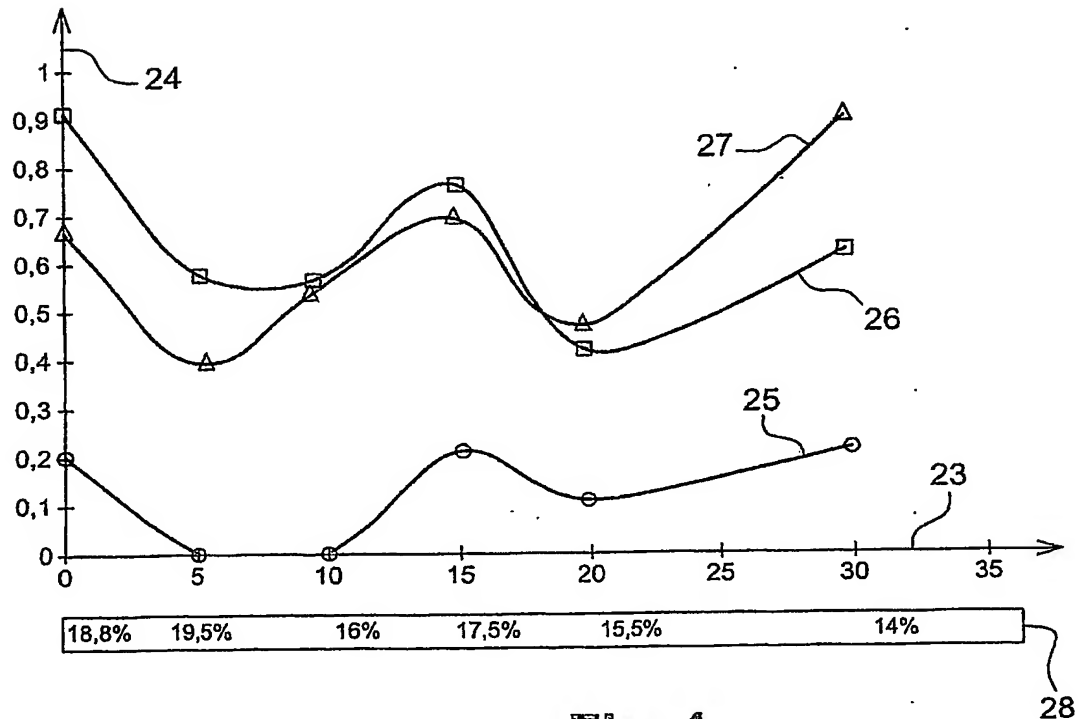


Fig. 4

Figure 5

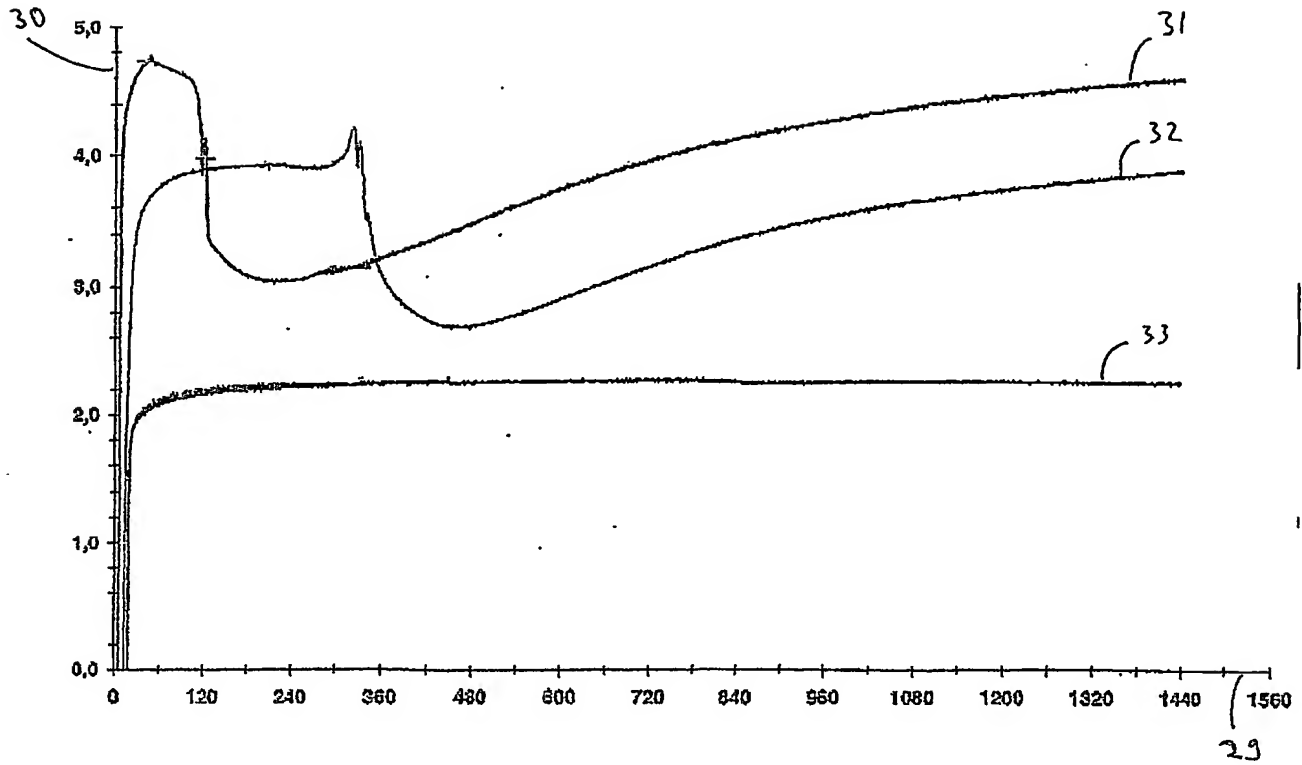
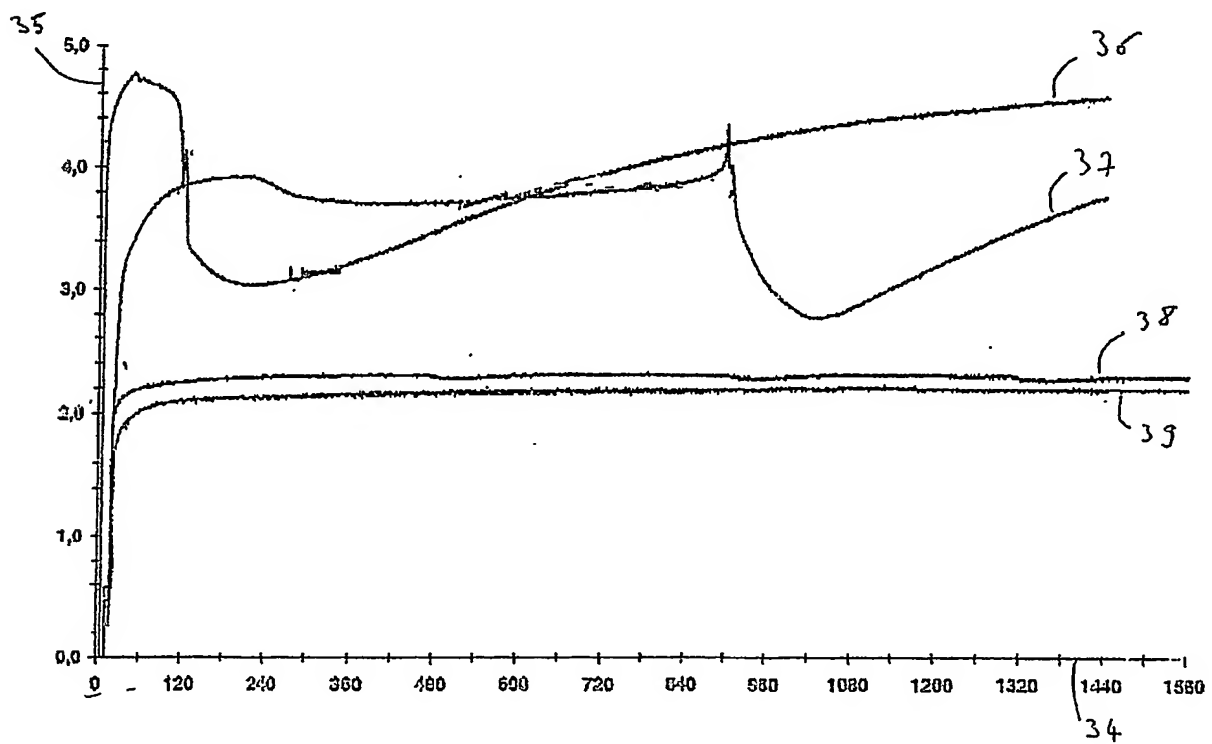


Figure 6



3/3

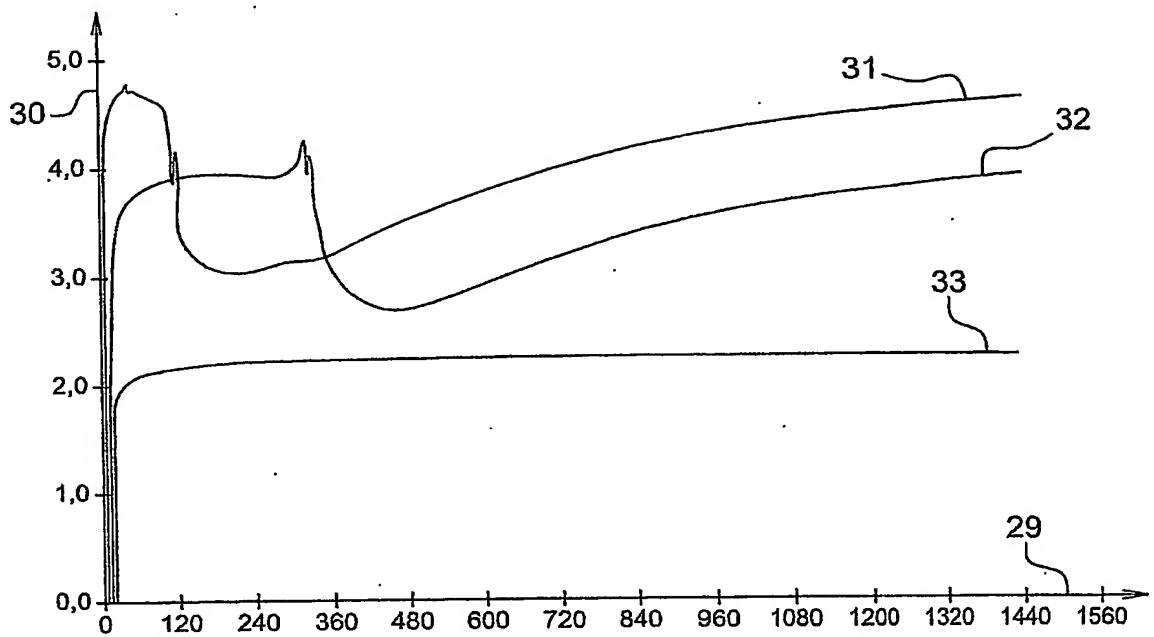


Fig. 5

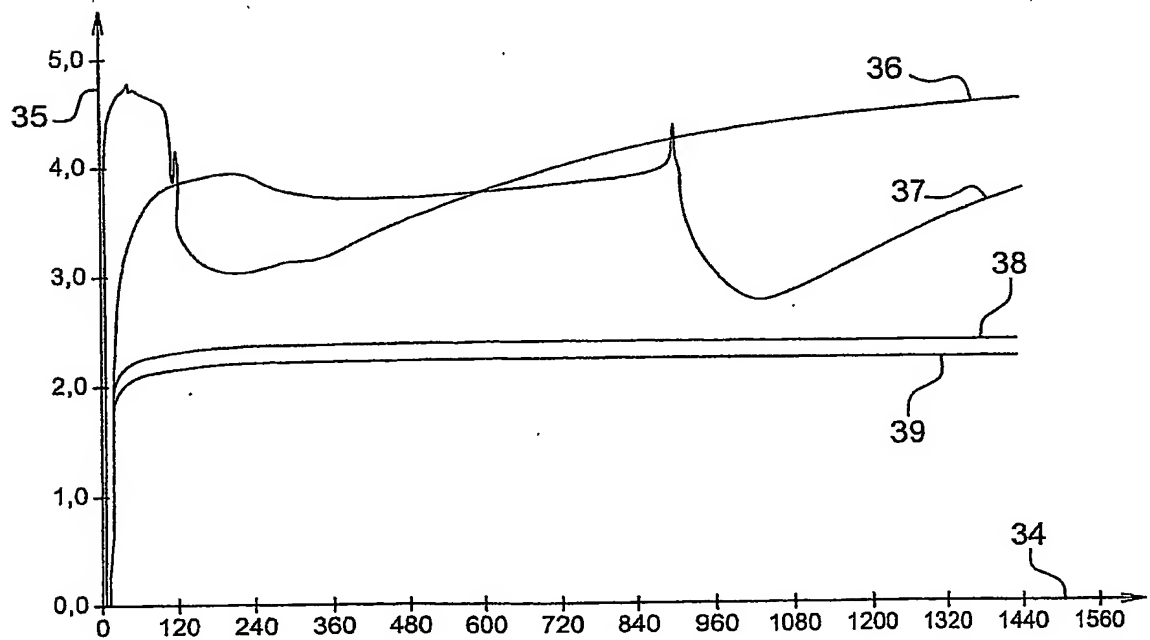


Fig. 6



3/3

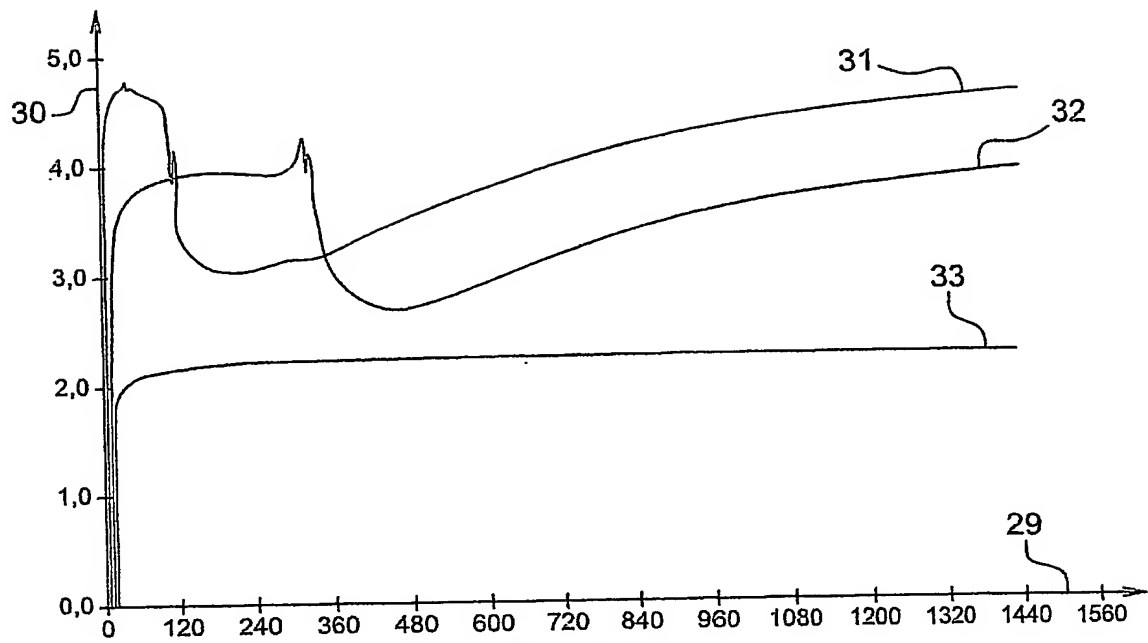


Fig. 5

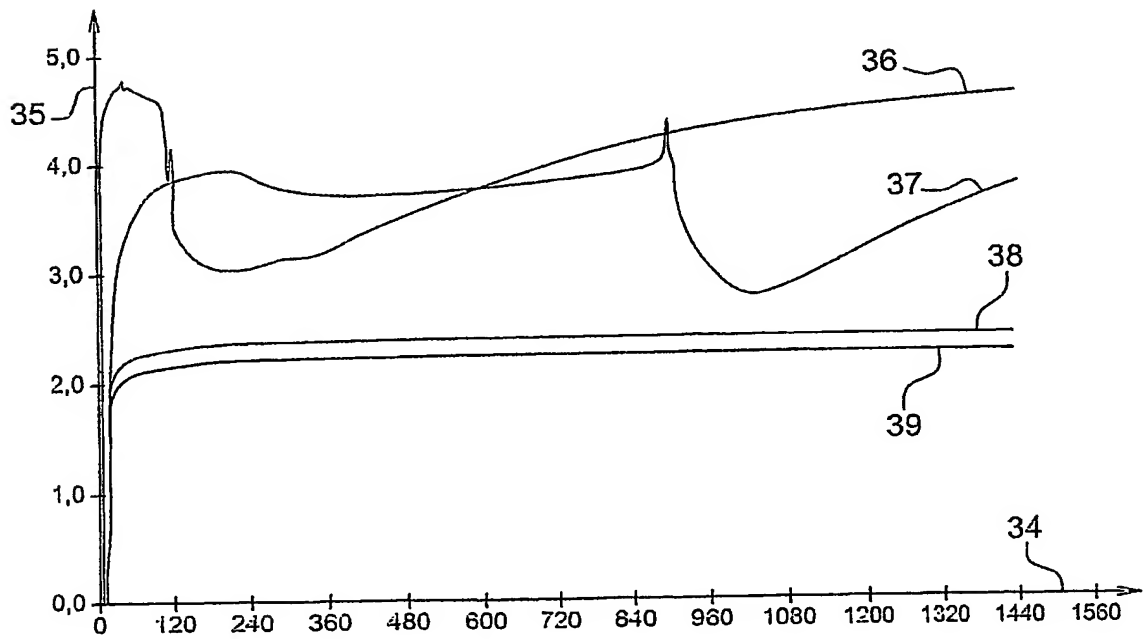


Fig. 6

# BREVET D'INVENTION

## Désignation de l'inventeur

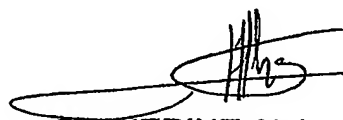
Vos références pour ce dossier	P390 FR
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0216779
TITRE DE L'INVENTION	
	ACCELERATEUR DE PRISE LIQUIDE POUR COMPOSITION COMPRENANT DU CIMEN PORTLAND.
LE(S) DEMANDEUR(S) OU LE(S) MANDATAIRE(S):	CATHERINE Alain

### DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S):

Inventeur 1	
Nom	GUINOT
Prénoms	Dominique
Rue	7, rue du Triolo.
Code postal et ville	38080 L'ISLE D'ABEAU
Société d'appartenance	
Inventeur 2	
Nom	CHARPENTIER
Prénoms	Eric
Rue	27, Boulevard Saint-Hubert
Code postal et ville	38080 L'ISLE D'ABEAU
Société d'appartenance	
Inventeur 3	
Nom	FRIER
Prénoms	Eric
Rue	14bis, Avenue des Frères Lumières
Code postal et ville	69008 LYON
Société d'appartenance	

DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE	PARIS, LE 5 Février 2003
--	--------------------------

Il n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

  
CATHERINE Alain  
C.P.I. bm (92-1045 i)  
Cabinet HARLE ET PHELIP